



# Mikroverunreinigungen im gereinigten Abwasser von kommunalen ARA

Kurzbericht zur Messkampagne vom Mai 2010



## **Impressum**

### **Herausgeber**

Amt für Umwelt und Energie (AFU)  
Lämmli Brunnenstrasse 54  
9001 St.Gallen

### **Autoren**

Tanja Bertolini, Sergio Rezzonico  
AFU, Sektion Analytik und Gewässerzustand

### **Titelfoto**

ARA Au-Rosenbergsau, AFU St.Gallen

### **Bezug**

Kein allgemeiner Bezug in gedruckter Form möglich  
Bezug via Internet: [www.afu.sg.ch](http://www.afu.sg.ch) → Publikationen

# Inhalt

## Zusammenfassung

1. Kampagne vom Mai 2010 (Pflanzenschutzmittel, Biozide, PFT) .....	5
1.1. Übersicht über die untersuchten ARA.....	5
1.2. Probenahme und Analyse.....	5
1.3. Untersuchte Stoffe .....	5
1.4. Resultate .....	6
2. Weiteres Vorgehen.....	7
3. Messergebnisse der Kampagne vom Mai 2010 (Pflanzenschutzmittel, Biozide, PFT) .....	8
3.1. Konzentrationen von ausgewählten Mikroverunreinigungen (Pflanzenschutzmittel, Biozide und Perfluortenside) in ARA-Abläufen .....	8
3.2. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Carbendazim-Konzentration in ARA-Abläufen in µg/L .....	9
3.3. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Diazinon-Konzentration in ARA-Abläufen in µg/L .....	10
3.4. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Diuron-Konzentration in ARA-Abläufen in µg/L .....	11
3.5. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Terbutryn-Konzentration in ARA-Abläufen in µg/L .....	12
3.6. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Mecoprop (MCP) in ARA-Abläufen in µg/L .....	13
3.7. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Triclosan-Konzentration in ARA-Abläufen in µg/L .....	14
3.8. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Konzentration an Perfluorhexansäure (PFHxA) und Perfluoroctansäure (PFOA) in ARA-Abläufen in µg/L .....	15
3.9. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Konzentration an Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) in ARA-Abläufen in µg/L .....	16
3.10. 24h-Fracht von ausgewählten Mikroverunreinigungen (Pflanzenschutzmittel, Biozide und Perfluortenside) in ARA-Abläufen .....	17
3.11. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, 24h-Fracht, Stoffe mit den grössten Frachten in ARA-Abläufen in g/Tag .....	18
3.12. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Diazinon im Vorfluter, berechnet aus der Fracht im ARA-Ablauf .....	19

## Zusammenfassung

Dieser Bericht ist als Ergänzung zum Bericht *Mikroverunreinigungen im gereinigten Abwasser von kommunalen ARA, Messkampagnen 2009* vom Juni 2010 zu verstehen ([www.afu.sg.ch](http://www.afu.sg.ch) → Publikationen).

In der Kampagne vom Mai 2010 wurden im Vergleich zu den Vorjahreskampagnen weniger ARA-Abläufe beprobt. Die Auswahl ergab sich aus den Messergebnissen der vorangegangenen Kampagnen (12 ARA Kanton SG und 4 ARA Kanton AR). Untersucht wurden weitgehend die gleichen Wirkstoffe wie 2009 aus den Gruppen der Pflanzenschutzmittel, der Biozide und der Perfluortenside.

Die Resultate der Kampagnen des Jahres 2009 wurden in weiten Teilen bestätigt. Generell zeigten die grossen ARA mehr positive Befunde. Mit Abstand die höchsten Konzentrationen und die meisten positiven Nachweise wies der Ablauf der ARA Buchs auf. Die Befunde deuten klar auf punktuelle Einleitungen hin. Es ist daher angezeigt, diese zu suchen und nach Möglichkeit zu sanieren.

Im Ablauf der ARA Hemberg wies das Insektizid Diazinon eine überdurchschnittliche Konzentration auf. Bei einer derart kleinen ARA verursacht jedoch bereits eine Menge von 0.2 g reinem Wirkstoff gelöst im Tagesablaufvolumen diesen Wert. Im Ablauf der ARA Hemberg wurde bereits im Jahr 2009 eine deutlich erhöhte Konzentration gemessen, sodass hier die Suche nach einer Punktquelle ebenfalls angezeigt ist.

Aufgrund seiner hohen Toxizität treten für Diazinon bei verschiedenen Gewässern mit hohem Abwasseranteil kritische Werte auf, sodass schädigende Auswirkungen auf Wasserorganismen möglich sind (ARA St.Gallen-Hofen und ARA Wil). Eine Übersicht über die berechneten Diazinonkonzentrationen im Vorfluter zeigt die Grafik im Kapitel 3.12.

Wie schon im August 2009 konnte im Ablauf der ARA Wil Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) nachgewiesen werden. In der Schweiz ist dieser Stoff weitgehend verboten (ChemRRV). Übergangsfristen sind für die grossen Lager mit PFOS-haltigen Feuerlöschschäumen vorgesehen, Ausnahmen für galvanische und fotografische Prozesse, wo geeignete Ersatzstoffe immer noch fehlen. Nach der Ursache für die hohe PFOS-Konzentration im Ablauf der ARA Wil wird gesucht.

## 1. Kampagne vom Mai 2010 (Pflanzenschutzmittel, Biozide, PFT)

### 1.1. Übersicht über die untersuchten ARA

Abwasserreinigungsanlage (ARA)	Kt.
Au - Rosenbergsau	SG
Buchs	SG
Gams	SG
Hemberg	SG
Oberriet	SG
Rüthi	SG
Sargans	SG
Steinach - Morgental	SG

Abwasserreinigungsanlage (ARA)	Kt.
St. Gallen - Hofen	SG
Stein - Churfürsten	SG
Thal - Altenrhein	SG
Wil	SG
Bühler	AR
Herisau	AR
Urnäsch	AR
Waldstadt	AR

### 1.2. Probenahme und Analyse

Von den ARA-Abläufen wurden in der Woche vom 25. bis 31. Mai 2010 je sieben Tagessammelproben entnommen und zu gleichen Anteilen zu einer Wochensammelprobe gemischt. Bis zur Weiterverarbeitung verblieben die Proben im Kühlraum.

Alle Proben wurden vom AFU je nach Analyt mit Hilfe der Gaschromatographie oder der Flüssigkeitschromatographie mit gekoppelter Massenspektroskopie analysiert. Um die tiefen Konzentrationen nachweisen zu können, mussten trotz der empfindlichen Analysengeräte alle Proben durch eine Festphasenextraktion zusätzlich aufkonzentriert werden.

### 1.3. Untersuchte Stoffe

Als Fortsetzung der Kampagnen des Jahres 2009 blieb die Auswahl der analysierten Stoffe fast gleich. Zusätzlich wurde Perfluorhexansäure in die Liste der untersuchten Substanzen aufgenommen und 1,2-Benzyl-isothiazolin-3-on (BIT) aus der Liste entfernt.

Übersicht über die geprüften Stoffe:

Bezeichnung	Chemischer Name	Bemerkung Anwendung	BW <sup>1)</sup> µg/l
Carbendazim	Carbendazim	Fungizid	0.15
Diazinon	Diazinon	Insektizid	0.01
Dimethoat	Dimethoat	Insektizid	0.1
Diuron	Diuron	Herbizid	0.2
Cybutryn	Cybutryn, Irgarol 1051	Algizid, Antifouling	0.0019
Isoproturon	Isoproturon	Herbizid	0.32
Phoxim	Phoxim	Insektizid	0.0005
Pirimicarb	Pirimicarb	Insektizid	1.7
Propiconazol	Propiconazol	Fungizid	5.1
Tebuconazol	Tebuconazol	Fungizid	1
Terbutryn	Terbutryn	Herbizid	0.17
2,4-DP	Dichlorprop	Herbizid	1.3
MCPA	(4-Chlor-2-methylphenoxy) essigsäure	Herbizid	0.5
MCP	Mecoprop	Herbizid	18
PFHxA	Perfluorhexansäure	Perfluortensid	k.A.
PFHpA	Perfluorheptansäure	Perfluortensid	k.A.
PFOA	Perfluoroctansäure	Perfluortensid	k.A.
PFNA	Perfluornonansäure	Perfluortensid	k.A.
PFOS	Perfluoroctylsulfonsäure	Perfluortensid	25
Permethrin	Permethrin (Summe cis- / trans Isomere)	Insektizid	0.0018
Cypermethrin	Cypermethrin (Summe Isomere)	Insektizid	0.0001

Chlorpyrifos	Chlorpyrifos	Insektizid	0.033
OIT	2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on	Fungizid	0.047
Triclosan	5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol	Desinfektionsmittel	0.05

k.A. = Keine Angaben gefunden

<sup>1)</sup> BW = Beurteilungswert; publizierte PNEC- oder CQK-Werte. Diese gelten für Schadstoffkonzentrationen in Oberflächengewässern. Für die vergleichende Bewertung der ARA-Abläufe wird eine 10-fache Verdünnung des gereinigten Abwassers im Bachwasser angenommen.

PNEC-Wert: Konzentrationsschwelle eines Stoffs unterhalb der nach dem heutigen Kenntnisstand kein Schadeffekt auf das aquatische Ökosystem erwartet wird.

CQK-Wert: Chronisches Qualitätskriterium (wie PNEC-Wert).

Die Beurteilung basiert in beiden Fällen auf einer lang andauernden Einwirkung (chronisch).

Je nach Quelle werden in der Literatur zum Teil deutlich unterschiedliche Beurteilungswerte gefunden. Wir verwenden möglichst breit akzeptierte Werte. Es ist durchaus möglich, dass auch tiefere Beurteilungswerte als die hier angegebenen publiziert sind.

### 1.4. Resultate

Die detaillierten Resultatübersichten sind in den Tabellen und Grafiken im Kapitel 3 zu finden. In der Grafik unten erkennt man deutlich die Wirkstoffe, die als Ursache punktuelle Einleitungen im Einzugsgebiet der betreffenden ARA aufweisen.

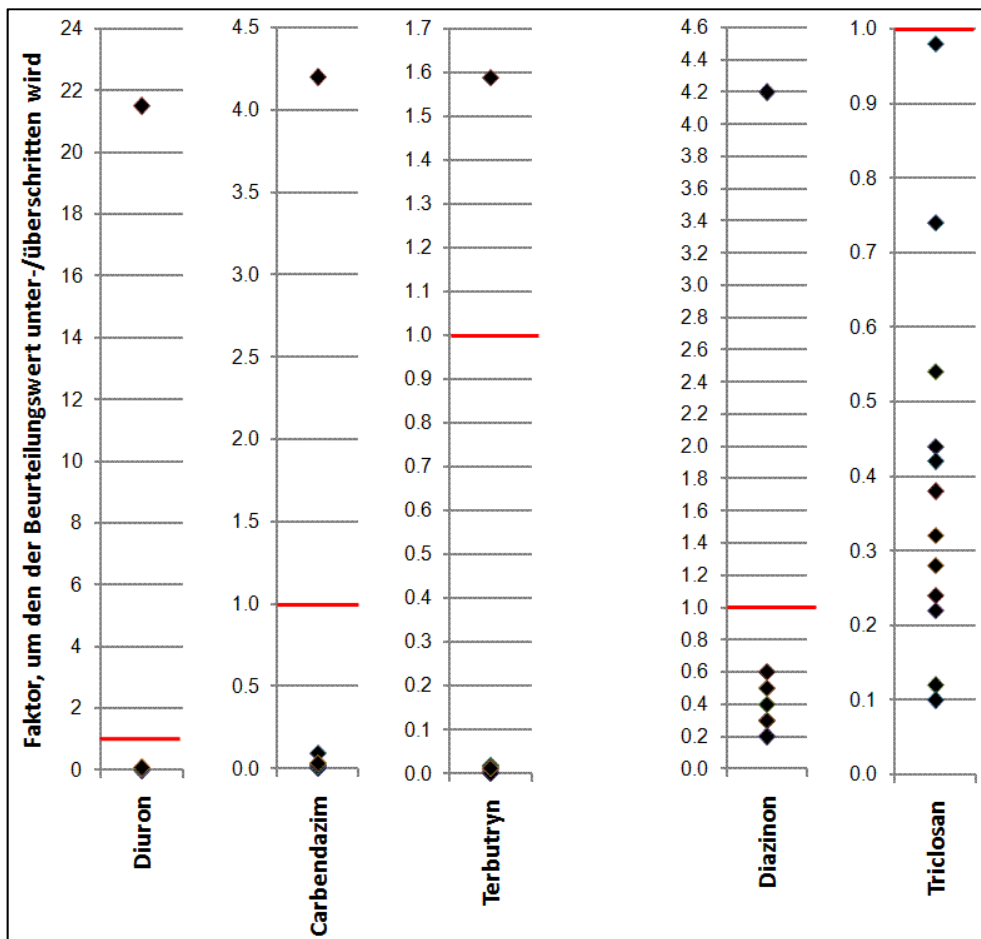


Abb. 1: Problematische Biozid-Wirkstoffe in ARA-Ausläufen.

Jede Säule von Rhomben steht für einen Wirkstoff und zeigt die in den verschiedenen ARA-Abläufen gemessenen Konzentrationen. Ein Rhombus entspricht einer ARA. Die Skalen und der Beurteilungswert (rote Linie) sind wirkstoff-spezifisch normiert. Als Beurteilungswert für den ARA-Ablauf wird der zehnfache Wert des Beurteilungswerts im Gewässer angenommen. Liegt ein Wert deutlich über allen anderen, wird das als Hinweis auf eine punktuelle Einleitung im Einzugsgebiet dieser ARA gedeutet. Stoffe, die breit angewendet werden, sind in der Regel in allen ARA in erhöhter Konzentration vorhanden.

Im Ablauf der ARA Buchs fallen besonders hohe Konzentrationen an Carbendazim, Diuron und Terbutryn auf. In diesen Proben konnte zudem auch Cybutryn, Tebuconazol und Propiconazol in deutlich erhöhten Konzentrationen nachgewiesen werden. Die neuen Analysen bestätigen die Resultate der Kampagne vom August 2009.

Die Wirkstoffe Carbendazim, Diazinon, Diuron, Mecoprop, Perfluorooctansäure (PFOA), Terbutryn und Triclosan waren wie schon in Messungen im Vorjahr in den meisten oder gar in allen ARA-Abläufen in Spuren auffindbar. Dies ist ein Hinweis auf die breite Verwendung dieser Stoffe.

Eine überdurchschnittliche Diazinon-Konzentration wies der Ablauf der ARA Hemberg auf. Bei einer derart kleinen ARA können bereits geringe Mengen, wie sie auch von Privatpersonen verwendet werden, eine solche Auswirkung haben. Bei den Verhältnissen unserer Wochenprobe würde eine Tagesmenge von 0.2 g Diazinon, entsorgt über den Wasserpfad, ausreichen, um das beobachtete Analysenresultat zu erhalten. Im Fall der ARA Hemberg war jedoch bereits in der im Jahr 2009 entnommenen Ablaufprobe eine deutlich erhöhte Diazinon-Konzentration gemessen worden, sodass ein regelmässiger Eintrag dieses Wirkstoffes in Betracht gezogen werden muss.

Bei Vorflutern mit hohem Abwasseranteil muss mit Diazinonkonzentrationen gerechnet werden, die sich schädlich auf Wasserorganismen auswirken (Grafik in Kap. 3.12). Durch die vielen diffusen Quellen werden sich die Verhältnisse solange nicht verändern, bis der Wirkstoff in seiner Anwendung eingeschränkt bzw. verboten wird.

Bei der ARA Wil ergab die Analyse eine deutliche Konzentration an Perfluorooctylsulfonsäure (PFOS), wie wir schon in der letzten Kampagne feststellten. Die Ursache ist unklar.

## **2. Weiteres Vorgehen**

Auch wenn das gereinigte Abwasser im Alpenrhein stark verdünnt wird, erachten wir es im Fall der ARA Buchs als angezeigt, die vermutete(n) Punktquelle(n) der verschiedenen teils hochwirksamen Spurenstoffe zu suchen und nach Möglichkeit zu sanieren. Weiterführende Abklärungen bei Produktionsbetrieben wurden bereits eingeleitet.

Der erneute Nachweis von PFOS im Ablauf der ARA-Wil deutet ebenfalls auf eine Punktquelle hin. PFOS ist nicht mehr zugelassen (siehe Bericht vom Juni 2010, Abschnitt 2.2). Aus diesem Grund soll mit weiteren Messungen abklärt werden, wie sich die PFOS-Konzentration im Ablauf dieser ARA verhält. Ausserdem sind Messungen in ausgewählten Betrieben vorgesehen.

Abklärungen zu einer möglichen Ursache der hohen Diazinon-Werte im Ablauf der ARA Hemberg sind ebenfalls vorgesehen.

### 3. Messergebnisse der Kampagne vom Mai 2010 (Pflanzenschutzmittel, Biozide, Perfluortenside)

#### 3.1. Konzentrationen von ausgewählten Mikroverunreinigungen in ARA-Abläufen

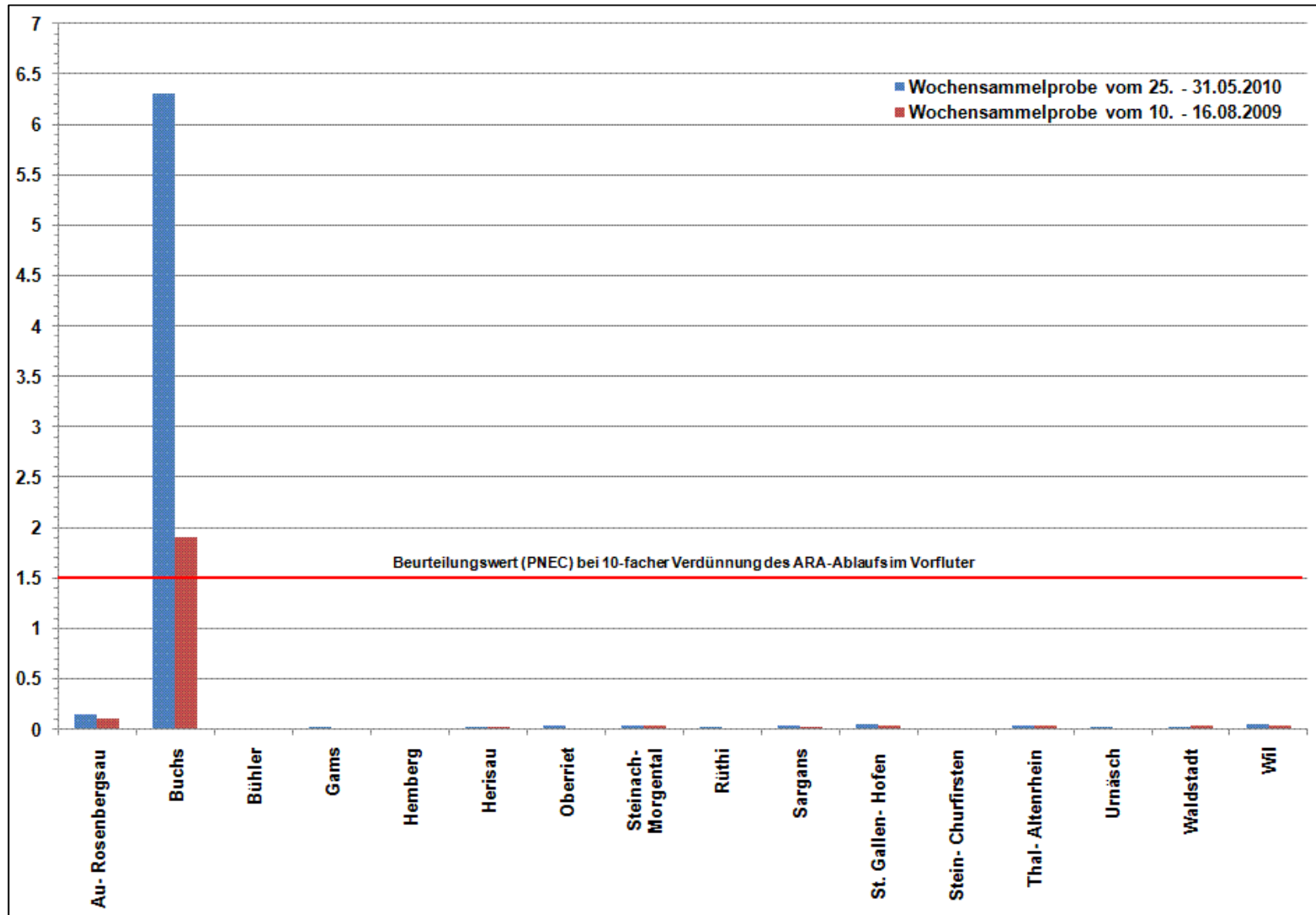
ARA	Kt.	Probe-Nr.	Carbendazim	Diazinon	Dimethoat	Diuron	Cybutryn	Isoproturon	Phoxim	Primicarb	Propiconazol	Tebuconazol	Terbutryn	2,4-DP	MCPA	MCPP	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFOS	Chlorpyrifos	Cypermethrin Σ 4 Isomere	Permethrin Σ cis-trans-Isomere	OT, Octhlinon	Triclosan	Coffein (Marker)
			LC-MS	GC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	LC-MS	GC-MS	GC-MS	GC-MS	GC-MS	GC-MS
Analyse-technik			µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Einheit			µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
10-facher Beurteilungswert BW10 <sup>1)</sup>			1.5	0.1	1	2	0.019	3.2	0.005	17	51	10	1.7	13	5	180	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	250	0.33	0.001	0.018	0.47	0.5	k.A.
Bestimmungsgrenze (BG)			0.01	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.2	0.2	0.2	0.01	0.05	0.01	0.05	0.1	0.01	0.2	0.05	0.05	0.05	0.1
Au- Rosenbergsau	SG	17559	0.14	0.03	0.03	0.07				0.03	0.03		0.03						0.01							0.37	0.24
Buchs	SG	17562	6.3	0.03		43	0.51				0.73	0.12	2.7			0.3	0.04	0.05	0.27	0.05					0.11	0.12	0.15
Bühler	AR	17635															0.02		0.01	0.06	0.1					0.09	0.26
Gams	SG	17560	0.02	0.04							0.01					0.2	0.01		0.02		0.1					0.06	0.13
Hemberg	SG	17557	0.01	0.42		0.06					0.01	0.06			0.7											0.22	0.51
Herisau	AR	17634	0.02			0.07							0.02			0.3			0.02		0.1					0.21	0.33
Oberriet	SG	17558	0.03	0.06		0.06					0.11		0.03				0.01		0.08	0.20						0.21	0.34
Obersteinach- Morgental	SG	17554	0.04	0.03	0.02	0.15				0.03			0.02			0.5	0.03		0.07							0.14	0.22
Rüthi	SG	17563	0.02	0.02						0.02	0.02						0.08	0.04	0.18							0.05	0.12
Sargans	SG	17556	0.03	0.06		0.06		0.03					0.01			0.2										0.19	0.28
St. Gallen- Hofen	SG	17553	0.05	0.04		0.14							0.03			0.4	0.01		0.04							0.27	0.83
Stein- Churfürsten	SG	17552		0.02											0.2											0.11	0.41
Thal- Altenrhein	SG	17555	0.03	0.05		0.06		0.02			0.01		0.02			0.2	0.02		0.06		0.2					0.49	0.49
Urnäsch	AR	17637	0.02							0.07	0.01		0.03			0.3										0.18	0.24
Waldstadt	AR	17636	0.02	0.02		0.09					0.01		0.01			0.2										0.18	3.0
Wil	SG	17561	0.05	0.05	0.01	0.16		0.02			0.04		0.02			0.3			0.02		0.5					0.16	

1): tiefster publizierter Beurteilungswert (Stand 2009) multipliziert mit 10 für eine angenommene Verdünnung des ARA-Ablaufs von 1:10  
 leere Zeile bedeutet: <BG (Bestimmungsgrenze)  
 k.A.: keine Angaben gefunden

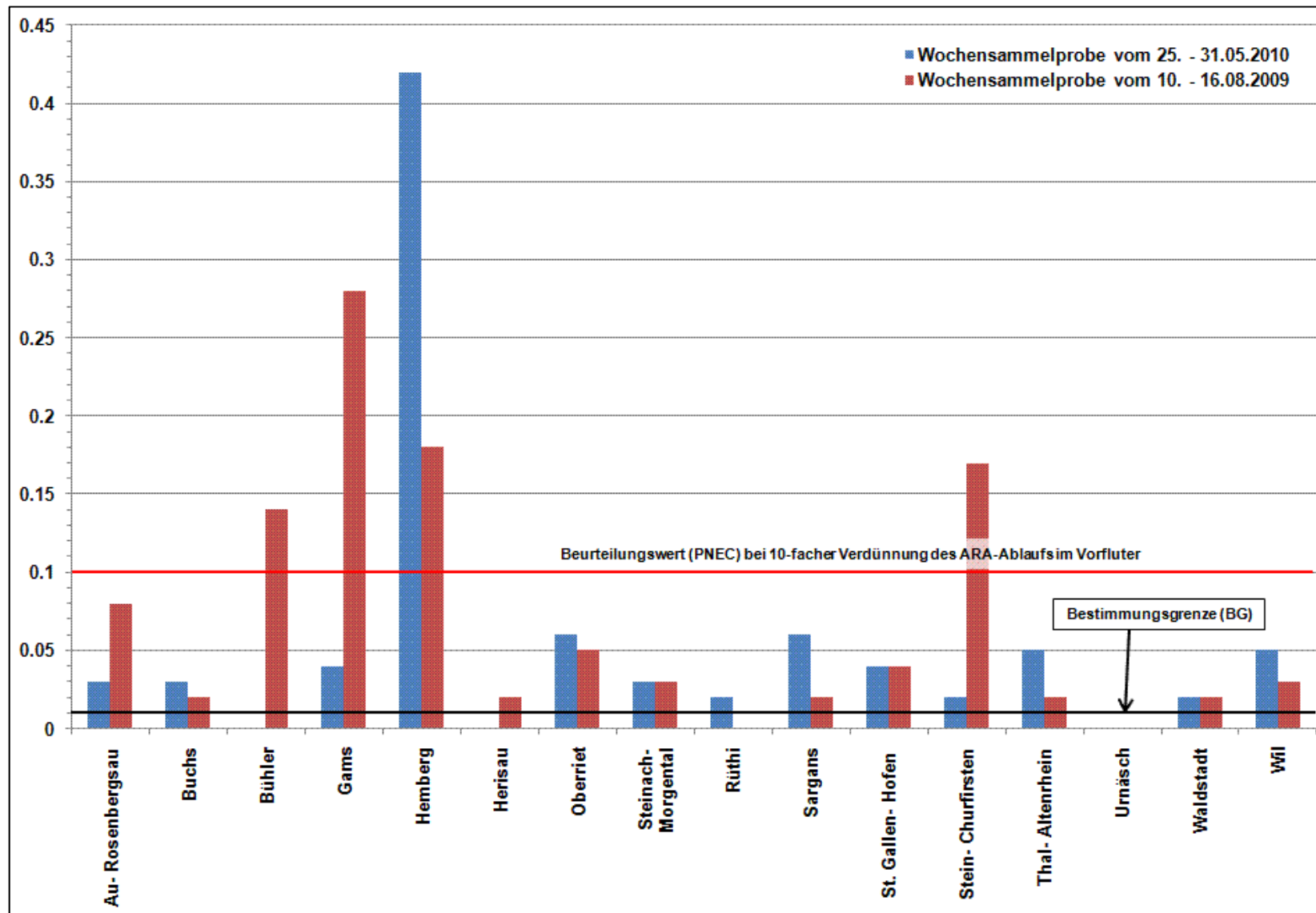
**Klassierung der Werte:**  
 ≥BW10   
 ≥1/10 BW10 bis <BW10   
 <1/10 BW10



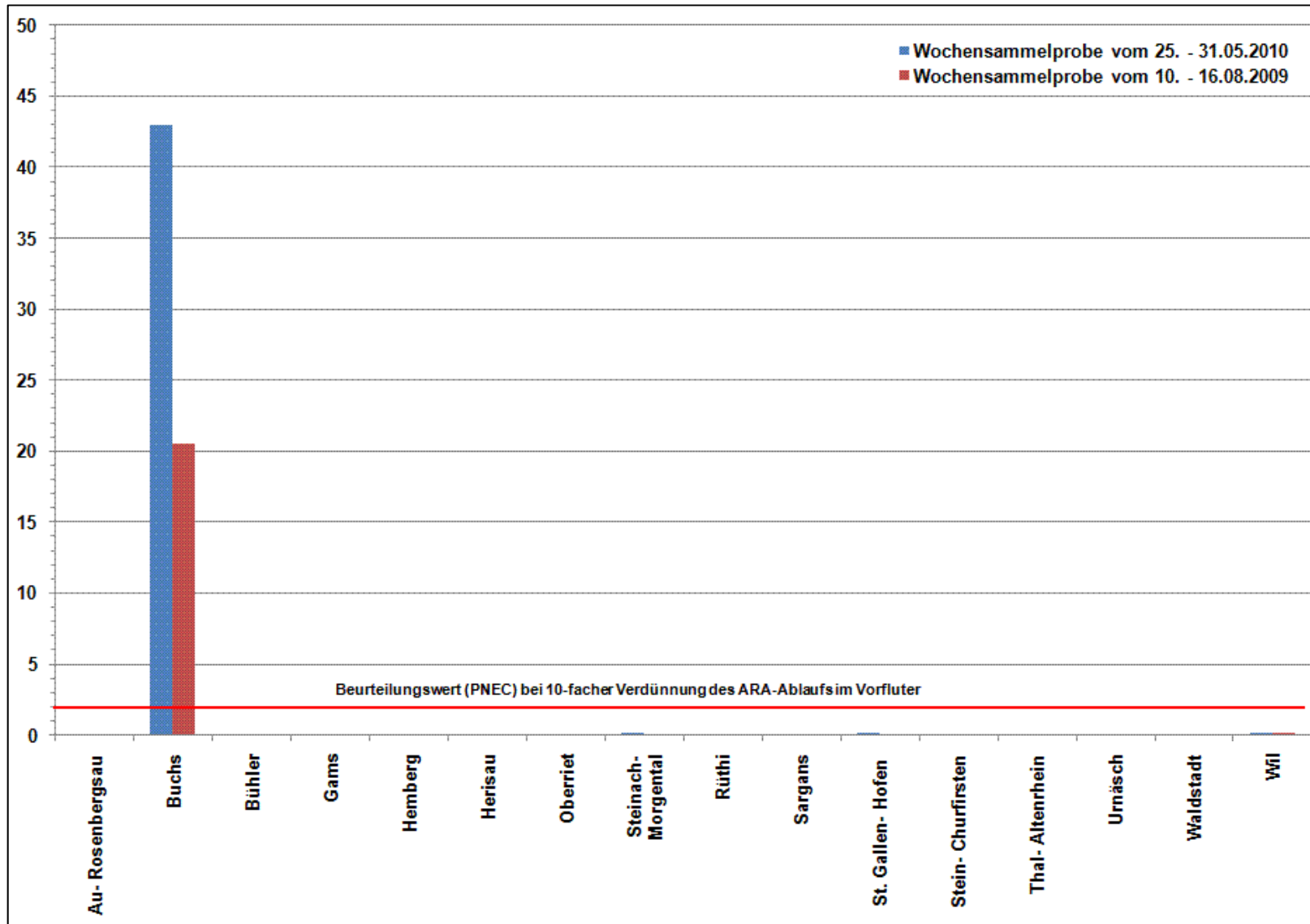
3.2. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Carbendazim-Konzentration in ARA-Abläufen in µg/L



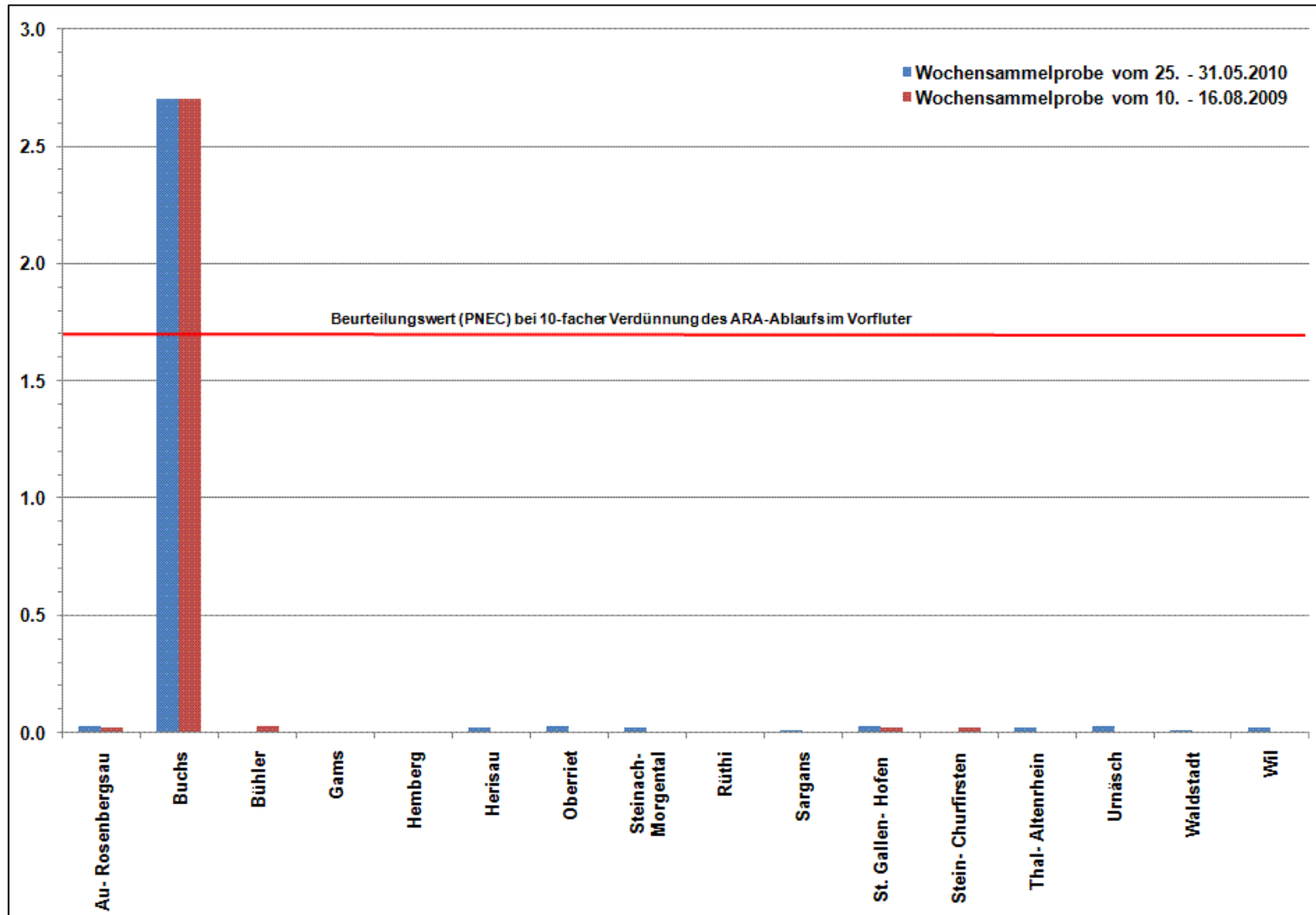
3.3. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Diazinon-Konzentration in ARA-Abläufen in µg/L



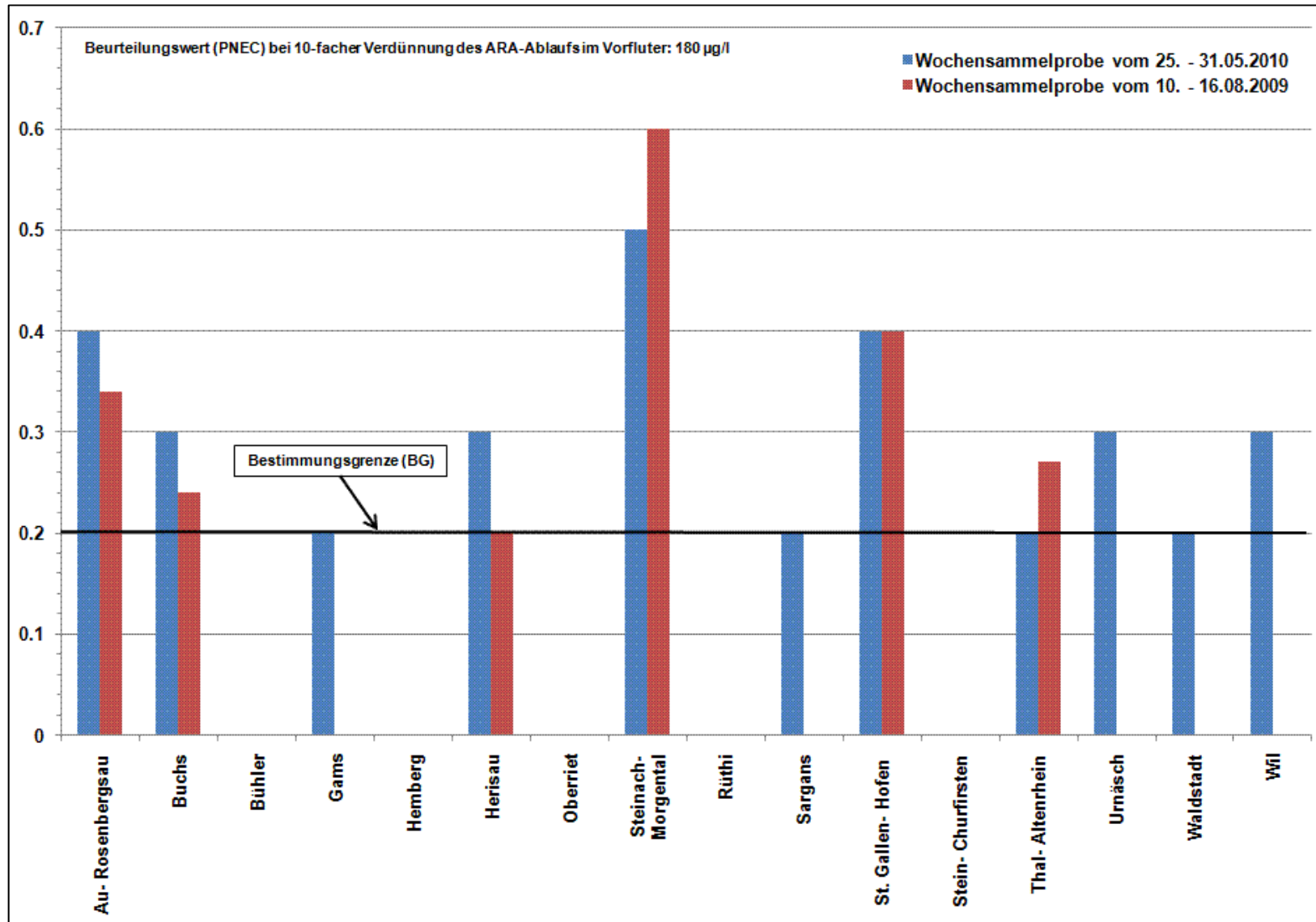
3.4. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Diuron-Konzentration in ARA-Abfläufen in µg/L



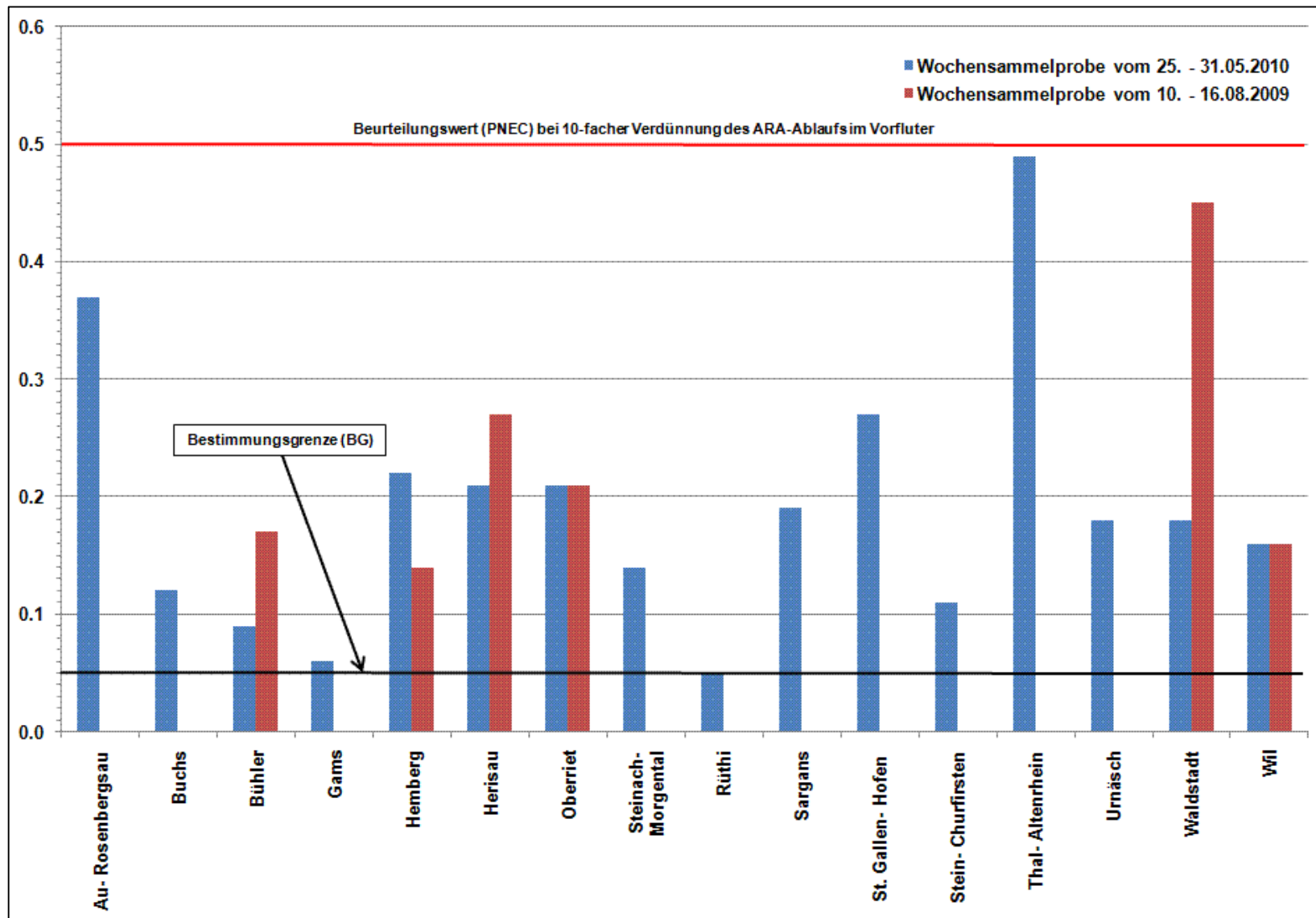
3.5. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Terbutryn-Konzentration in ARA-Abläufen in µg/L



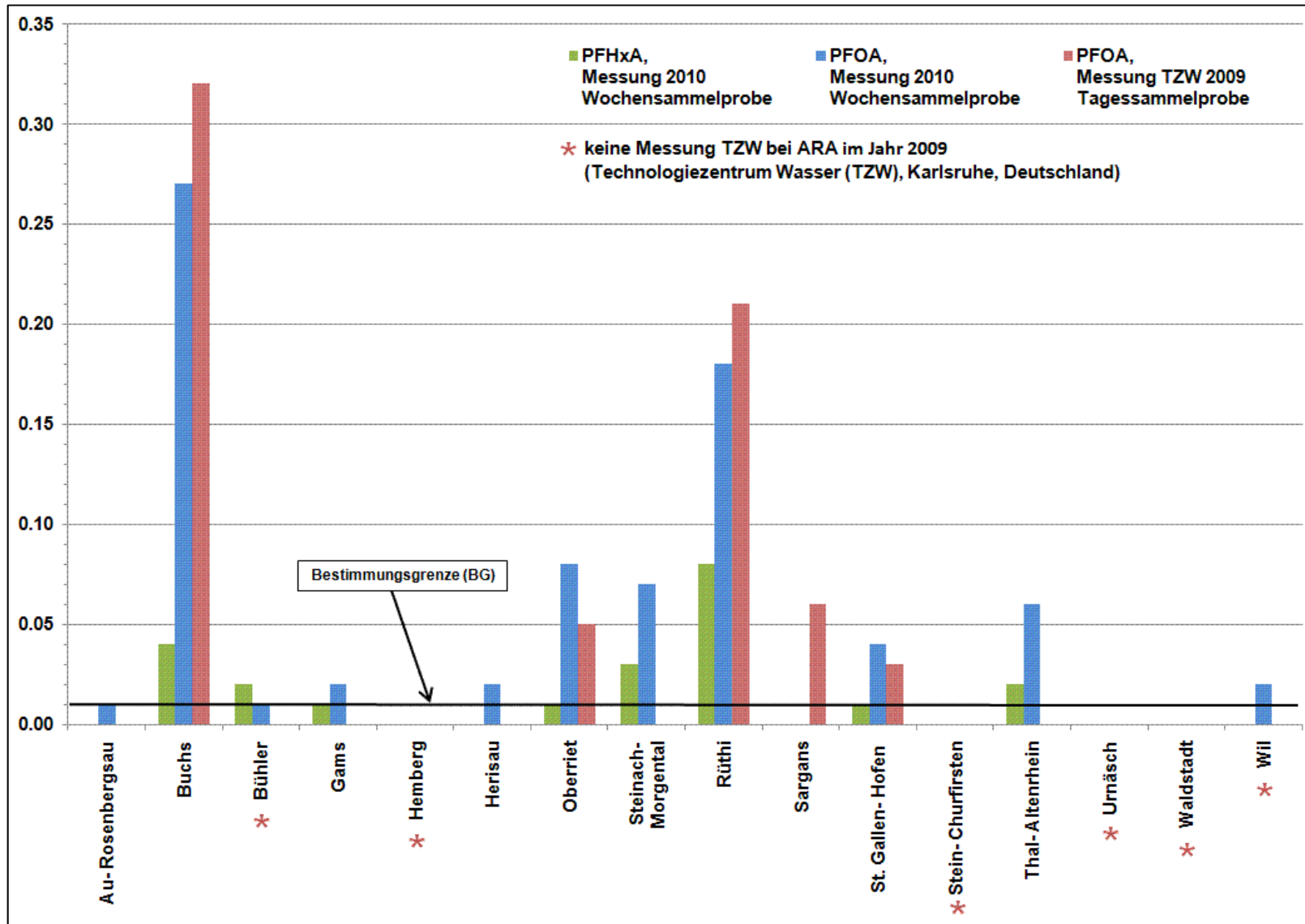
3.6. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Mecoprop (MCP) in ARA-Abläufen in µg/L



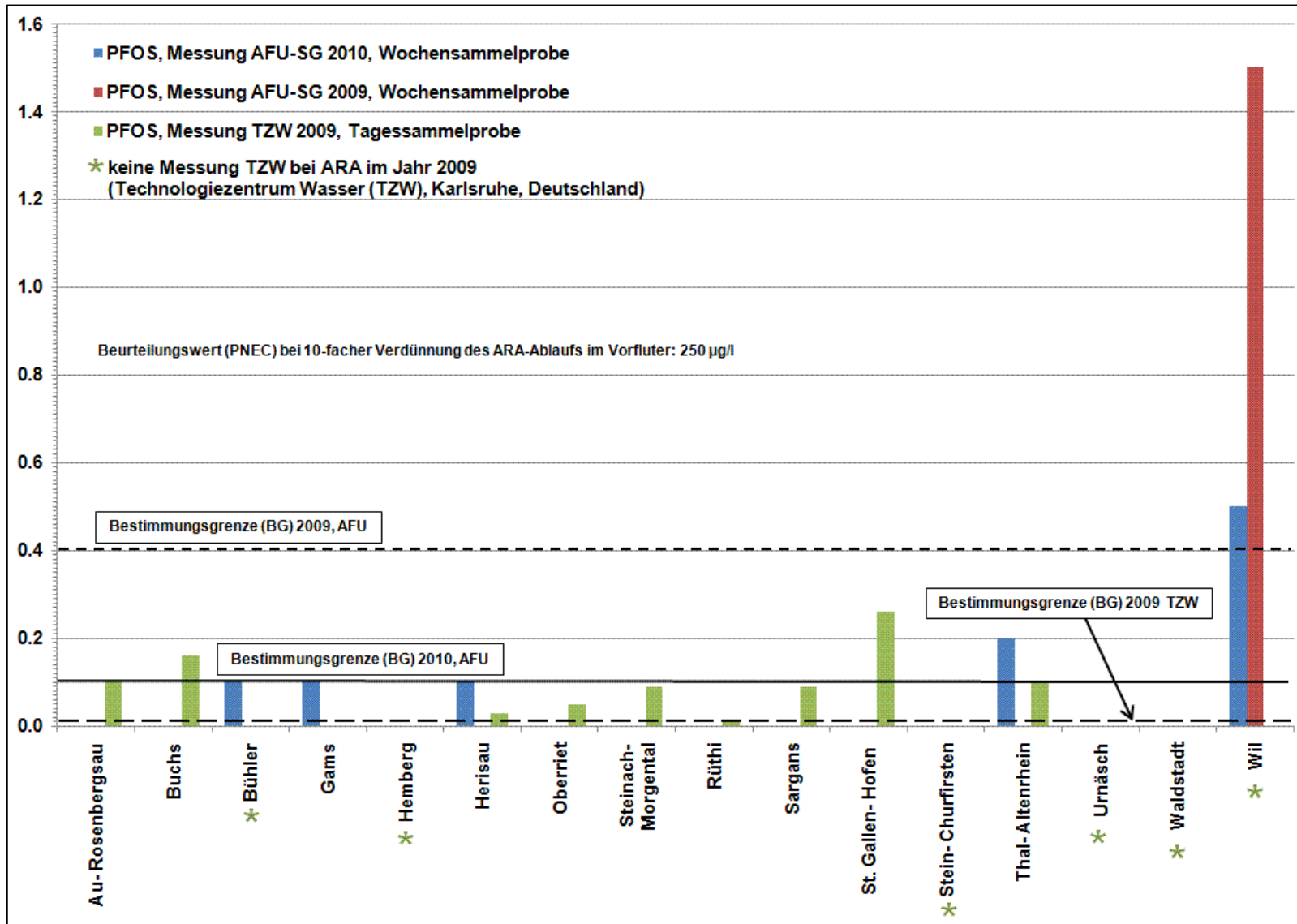
3.7. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Triclosan-Konzentration in ARA-Abläufen in µg/L



3.8. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Konzentration an Perfluorhexansäure (PFHxA) und Perfluoroctansäure (PFOA) in ARA-Abflüssen in µg/L



3.9. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Konzentration an Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) in ARA-Abläufen in µg/L





3.10. 24h-Fracht von ausgewählten Mikroverunreinigungen (Pflanzenschutzmittel, Biozide und Perfluortenside) in ARA-Abflüssen

ARA	Kt.	Wochenablaufmenge m <sup>3</sup> / TW33	Carbendazim	Diazinon	Dimethoat	Diuron	Cybutryn	Isoproturon	Phoxim	Pirimicarb	Propiconazol	Tebuconazol	Terbutryn	2,4-DP	MCPA	MCP	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFOS	Chlorpyrifos	Cypermethrin Σ 4 Isomere	Permethrin Σ cis-/trans-Isomere	OIT, Octhlinon	Triclosan	Coffein (Marker)	
																												Abschätzung der Fracht: Masse Wirkstoff pro Tag (g / d)
Au- Rosenbergsau	SG	219'026	4.2	0.9	0.8	2.2				0.9	0.8		1			14			0.3								12	7.5
Buchs	SG	108'540	97	0.5		666	8				11	1.8	42			4	0.7	0.7	4.1	0.7						1.7	1.9	2.3
Bühler	AR	12'606															0.04		0.2	0.1	0.2						0.16	0.47
Gams	SG	12'244	0.03	0.07							0.02					0.3	0.03		0.03		0.2						0.1	0.23
Hemberg	SG	2'702	0.005	0.16		0.02					0.004	0.021			0.27												0.085	0.20
Herisau	AR	97'891	0.3			1.0							0.3			5			0.3		2						2.9	4.6
Oberriet	SG	31'011	0.1	0.3		0.2					0.5		0.1				0.1		0.4	0.9							0.9	1.5
Obersteinach- Morgental	SG	109'557	0.6	0.5	0.2	2.3					0.4		0.4			7	0.5		1.1								2.2	3.4
Rüthi	SG	11'121	0.03	0.03						0.03	0.01						0.1	0.07	0.29								0.079	0.19
Sargans	SG	49'845	0.2	0.4		0.4	0.2						0.1			2											1.4	2.0
St. Gallen- Hofen	SG	216'130	1.5	1.2		4.4							1.0			12	0.4		1.1								8.3	26
Stein- Churfirten	SG	22'697		0.06											0.7												0.36	1.3
Thal- Altenrhein	SG	280'217	1.3	2.0		2.4	0.6				0.5		0.8			9	0.7		2.5		6						20	20
Urnäsch	AR	2'748	0.008							0.027	0.006		0.01			0.1											0.071	0.094
Waldstadt	AR	3'166	0.01	0.009		0.04					0.005		0.005			0.1											0.081	1.4
Wil	SG	76'988	0.5	0.5	0.1	1.7	0.2				0.4		0.2			4			0.2		6						1.8	

leere Zeile bedeutet: <BG (Bestimmungsgrenze)

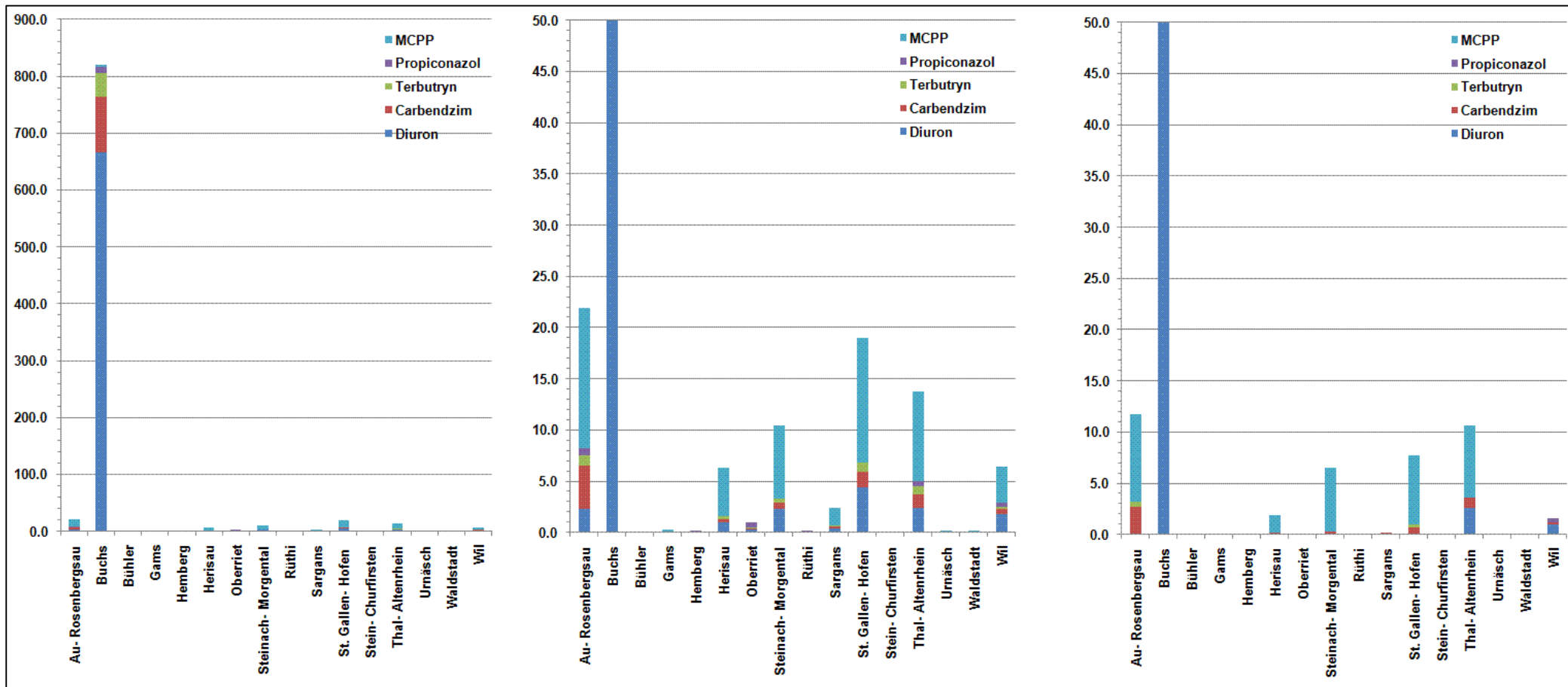
**Klassierung der Werte:**  
 Fracht: >100 g Wirkstoff / Tag ■  
 Fracht: >10 - 100 g Wirkstoff / Tag ■  
 Fracht: >1 - 10 g Wirkstoff / Tag ■  
 Fracht: <1 g Wirkstoff / Tag ■

### 3.11. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, 24h-Fracht, Stoffe mit den grössten Frachten in ARA-Abläufen in g/Tag

Kampagne Mai 2010

Kampagne Mai 2010, andere Skalierung

zum Vergleich Kampagne Aug. 2009



3.12. Grafik: Kampagnen 2009 und 2010, Diazinonkonzentration im Vorfluter, berechnet aus der Fracht im ARA-Ablauf

